

Ester of (meth-)acrylic acid containing perfluor alkyl groups, their preparation and use in dentistry.

Publication number: EP0373384 (A1)

Publication date: 1990-06-20

Inventor(s): FOCK JURGEN DR; HAHN GUNTER DR; WAGENKNECHT GUNTHER

Applicant(s): GOLDSCHMIDT AG TH [DE]; GDF GES DENTALE FORSCH [DE]

Classification:

- International: C07C269/02; A61K6/083; C07C69/653; C07C271/16; C08F2/22; C08F20/28; C08F20/36; C08F220/10; C08G18/28; C08G18/81; C07C269/00; A61K6/02; C07C69/00; C07C271/00; C08F20/00; C08F220/00; C08G18/00; (IPC1-7): A61K6/083; C08F14/18; C08F20/28

- European: A61K6/083G; C07C69/653; C07C271/16; C08F20/28; C08F20/36; C08G18/28D8C; C08G18/81B4

Application number: EP19890121422 19891120

Priority number(s): DE19883841617 19881210; DE19883844619 19881210

Also published as:

EP0373384 (B1)

JP2202850 (A)

JP7091172 (B)

JP2202866 (A)

JP7039382 (B)

[more >>](#)

Cited documents:

US4508916 (A)

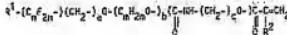
US4612356 (A)

US4616073 (A)

US4644043 (A)

Abstract of EP 0373384 (A1)

Macromonomeric (meth)acrylic esters containing fluoroalkyl groups, of the general formula wherein R<1> is identical or different and is a hydrogen or fluorine radical, R<2> is identical or different and is a hydrogen or methyl radical, a has a value of 0, 1, 2, 3 or 4, c has a value of 2, 3 or 4, b has an average value of 2 to 30, n has an average value of 4 to 12 and m has an average value of 3 to 14. The compounds can be used in dentistry, preferably as relining material for dentures. The esters have reduced solubility and increased mechanical strength after hardening and adhere to poly(methyl methacrylate) which has already hardened.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89121422.3

(11) Int. Cl. 5: A61K 6/083, C08F 20/28,
C08F 14/18

(22) Anmeldetag: 20.11.89

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

(23) Priorität: 10.12.88 DE 3841617

(24) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.90 Patentblatt 90/25

(25) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

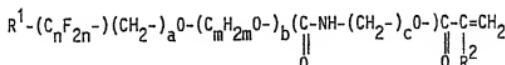
(11) Anmelder: Th. Goldschmidt AG
Goldschmidstrasse 100 Postfach 101461
D-4300 Essen 1(DE)

Anmelder: GDF GESELLSCHAFT FÜR
DENTALE FORSCHUNG UND INNOVATIONEN
GMBH
Dieselstrasse 6
D-6365 Rosbach(DE)

(27) Erfinder: Fock, Jürgen, Dr.
Mörsenbroicher Weg 114
D-4000 Düsseldorf 30(DE)
Erfinder: Hahn, Günter, Dr.
Elgene Scholle 35
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)
Erfinder: Wagenknecht, Günther
Bahnhofstrasse 7a
D-6363 Echzell(DE)

(26) Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und ihre Verwendung
in der Dentaltechnik.

(27) Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



EP 0 373 384 A1

wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

m einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

n einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

Die Verbindungen können im Dentalbereich, vorzugsweise als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen,

verwendet werden. Die Ester weisen reduzierte Löslichkeit und erhöhte mechanische Festigkeit nach Aushärtung
auf und haften an bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat.

Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und ihre Verwendung in der Dentaltechnik

Die Erfindung betrifft neue Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und Verwendung in der Dentaltechnik. Sie betrifft insbesondere solche Verbindungen, die als härtbare Polymerisate im Dentalbereich zur Unterfütterung von Zahntechniken geeignet sind.

Der Ausdruck (Meth-)acrylsäureester soll dabei bedeuten, daß sowohl Methacrylsäureester wie Acrylsäureester gleichermaßen von der Erfindung erfaßt werden.

Aus der Literatur sind fluorhaltige monomere und oligomere (Meth-)acrylate bekannt. Sie werden zur Herstellung dentaler Prothesen- und Füllungsmaterialien verwendet und verleihen diesen verminderde Wasseraufnahme und verringerte Löslichkeit.

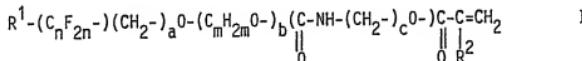
Beispielsweise ist im J.Dent.Res., 58, 1981 bis 1986, die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octafluoropentyl-methacrylat als polymerisierbarer Bestandteil in Zahnfüllmassen beschrieben. Sodann sind fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate, wie 1,1,1,3,3-Hexafluor-2-phenyl-2-acryloxy-propan aus Org.Coat.Plast.Chem. 42, 204 bis 207, 1980, bekannt.

Weiter werden in der US-PS 4 356 296 ähnliche Verbindungen und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet beschrieben. Die US-PS 4 616 072 von feinart Perfluoralkylnonmethacrylate als hydrophobe Copolymerate für dentale Füllungsmaterialien. Ebenfalls für die restaurative Zahmedizin dienen die in den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778 offenbarten Monomeren mit substituiertem Bis-phenyltetrafluorethan.

Diese vorbekannten Monomeren weisen den Nachteil auf, daß bei ihrer Aushärtung im wesentlichen hart-spröde Polymerisate entstehen, was ihre Verwendungsmöglichkeit in der Dentaltechnik stark einschränkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, härtbare Monomere für den Einsatz in der Dentaltechnik bereitzustellen, welche neben einer reduzierten Löslichkeit und einer erhöhten mechanischen Festigkeit des ausgehärteten Endproduktes insbesondere als Unterfüllungsmaterial für Dentalprothesen mit einer erhöhten Haftung zu bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst neue makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



30

wobei R^1 gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,
 R^2 gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,
 c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,
 n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und
 m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

Die vorstehende Formel I ist als durchschnittliche, allgemeine Formel eines Makromonomerengemisches zu verstehen. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Individuen insbesondere durch die Anzahl ihrer Oxyalkylengruppen, die mit dem durchschnittlichen Wert von b als Maximum einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht oder dieser angenähert ist.

Die Kettenlänge der Fluoralkylgruppe wird durch den Index n bestimmt. n hat dabei einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12. Ist der zugrunde liegende Alkohol $\text{R}^1\text{C}_{n-2n}-(\text{CH}_2)_a\text{OH}$ eine einzelne Verbindung, ist der Wert von n absolut und entspricht einer ganzen Zahl von 4 bis 12. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem durchschnittlichen oder absoluten Wert von n = 6 bis 10.

Die Hydroxylfunktion des Fluoralkohols kann durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppe(n) von der Perfluoralkylgruppe getrennt sein. Die Anzahl solcher CH_2 -Gruppen ergibt sich aus dem Wert von a. a kann eine ganze Zahl, nämlich 0, 1, 2, 3 oder 4 sein.

Der Index m der Oxyalkylengruppe $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O}$ hat einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14. Die Oxyalkylengruppe kann dabei die Struktur



5 , wobei R³ ein Alkyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, oder CH₂CH₂CH₂CH₂O- haben, wenn für die Herstellung des fluorierten Alkanopolylethers Tetrahydrofuran verwendet wird.

Beispiele von geeigneten Oxyalkylengruppen sind der Oxypropylen-, Oxybutylen-, Oxyoctylen-, Oxydecylen- und Oxydodecylenrest. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können innerhalb des individuellen Moleküls gleiche oder verschiedene Oxyalkylengruppen aufweisen, so daß der Index m in dem einen Fall als absoluter, in dem anderen Fall als durchschnittlicher Zahlenwert zu verstehen ist. Liegen im gleichen Molekül verschiedene Oxyalkylengruppen nebeneinander - statisch oder blockweise angeordnet - vor, soll das Molekül frei von Oxyethylengruppen sein. Weist das Molekül nur gleiche Oxyalkylengruppen auf, ist also der Wert m als absolut zu verstehen, folgt aus der Untergrenze von m = 3, daß Oxyethylengruppen ausgeschlossen sind.

10 Verbindungen, die Perfluoralkylgruppen enthalten, sind in der Regel in üblichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich und deshalb schwierig zu handhaben.

Durch die Anwesenheit von Oxyalkylengruppen mit längerketigen Resten R³ können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere nach der Polymerisation, wie Hydrophobie und 15 elastisch/plastisches Verhalten, sowie ihre Löslichkeit beeinflußt und dem Anwendungszweck angepaßt werden.

Die Anzahl der Oxyalkylengruppen ergibt sich aus dem Wert von b und beträgt im Mittel 2 bis 30. Bevorzugt ist ein b-Wert von 5 bis 20.

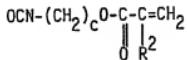
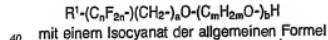
20 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind solche, bei denen im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen für den vorgesehenen Verwendungszweck besonders geeignet sind.

25 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit dem Kennzeichen, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

30 Verbindungen, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen, verbinden hervorragende Eigenschaften mit niedrigem Kosteneinsatz.

35 Die Synthese von alkoxylierten Perfluoralkanolen erfolgt zweckmäßig durch kationische Polyaddition unter Verwendung von Lewis-Säuren, wie z.B. Bor trifluorid, Bor trifluorid-Etherat und Zinntrifluoridchlorid.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung dieser 40 Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart 50 eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

Die Indices haben die bereits angegebene Bedeutung.

Im allgemeinen läuft die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen, wie z.B. Raumtemperatur, ab. 55 Mäßiges Erwärmen bis auf etwa 100°C beschleunigt den Ablauf der Reaktion. Auf ein Lösungsmittel kann in den meisten Fällen verzichtet werden. Will man aus verfahrenstechnischen Gründen jedoch nicht auf ein Lösungsmittel verzichten, eignen sich solche Lösungsmittel, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, wie z.B. Toluol oder Xylol. Empfehlenswert ist die Verwendung eines Katalysators für die Reaktion des Isocyanates mit dem Alkohol. Derartige Katalysatoren sind dem Fachmann geläufig und der Literatur zu

ernehmen. Besonders bevorzugt sind Zinkkatalysatoren, wie Dibutylzinnidlaus und Zinnoatoat.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation ist den Reaktionsansätzen eine hinreichende Menge eines geeigneten Polymerisationsinhibitors zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder t-Butylcatechol.

- 5 Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch einerseits ihren makromolekularen Charakter und andererseits ihre ungesättigte Endgruppe aus, die wiederum zur Polymerisation befähigt ist; in der Fachwelt nennt man deshalb diese Verbindungen auch Makromonomere.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als härbare Monomere im Dentalbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hierfür mit in 10 der Dentaltechnik üblichen Zusatzstoffen compoundiert. Solche Zusatzstoffe können Füllmittel, wie - insbesondere hydrophobierte - Glaskeramik, feinteilige Kieselssäure oder Pigmente oder Modifizierungsmittel sein. Die Modifizierungsmittel dienen dazu, bestimmte anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften, wie Elastizität, Reißfestigkeit, Alterungsbeständigkeit, Verträglichkeit, zu optimieren.

Weitere geeignete Modifizierungsmittel sind Divinylbenzol, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandiolmethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Pentaerythrittrimethacrylat.

Den Zubereitungen werden ferner Katalysatoren für die strahlungsinduzierte Polymerisation, wie Benzildimethylketal, 2,3-Bornandion, Dimethylaminobenzolsulfansäure-bis-allylamid, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% zugestzt. Die Härtung der Zubereitung erfolgt mit Hilfe in der Dentaltechnik üblicher Lampen, deren Strahlung eine Wellenlänge von 200 bis 550 nm hat.

- 20 Die Härtung kann auch mit peroxidischen Katalysatoren oder Initiatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Hierzu werden Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, eingesetzt. Bei niedrigen Temperaturen ist eine Vernetzung mit Hilfe von Redox-Initiatoren möglich. Beispiel eines solchen Redox-Initiators ist das System Dibenzoylperoxid/N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin.

- 25 Die Compoundierung mit diversen Additiven und die Aushärtung der erfindungsgemäßen (Meth-)acrylsäureester zu anwendungstechnisch optimalen Dentalprodukten geschieht in an sich bekannter Weise und kann bei spielsweise den oben zitierten Publikationen, insbesondere den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778, entnommen werden.

30 Beispiel

a) Herstellung eines α -Hydroxy- ω -perfluoralkylalkanolpolyethers (nicht erfindungsgemäß)

- 35 170 g (ca. 0,37 Mol) Perfluoroctylethanol und 9,2 g Zinntetrachlorid werden in einem Druckreaktor unter Reinststickstoff auf 60 °C aufgeheizt und dazu über 3 h 163 g (ca. 2,8 Mol) Propylenoxid gegeben. Nach einer Nachreaktion mit der Dauer von 0,5 h wird abgekühl. Die an einer Probe des Produktes ermittelte Epoxidzahl von 0,01 zeigt an, daß die Reaktion weitgehend beendet ist. Das Produkt wird mit 25 vol.-%igem Ammoniak neutralisiert, das Wasser bei 80 °C und 10 Torr abdestilliert und schließlich in Gegenwart eines Filterhilfsmittels filtriert.

Die naßanalytisch ermittelte Hydroxylzahl beträgt 63, was bei einer angenommenen Funktionalität von 1 einem Molekulargewicht von ca. 890 entspricht.

45 b) Herstellung eines α -Methacryloyl- ω -perfluoralkanolpolyetherurethans (erfindungsgemäß)

- 445 g (ca. 0,5 Mol) des α -Hydroxy- ω -perfluoralkanolpolyethers aus a) werden mit 0,3 g 2,6-Di-tert-Butylkresol versetzt und auf 45 bis 50 °C erwärmt. Unter stetigem Rühren werden nun 77,5 g (ca. 0,5 Mol) Isocyanatoethylmethacrylat, dem ein Tropfen Dibutylzinnidlaus zugesetzt wurde, zugetroff. Die Reaktionstemperatur sollte 60 °C nicht überschreiten. Der Reaktionsverlauf wird im IR-Spektrometer bis zum restlosen Verschwinden der NCO-Absorptionsbande verfolgt, die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 12 h, kann aber durch Hinzufügen von Zinn(II)octoat verkürzt werden. Die Ausbeute beträgt annähernd 100 %. Das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 1040 und entspricht damit dem theoretisch ermittelten Molekulargewicht.

c) Herstellung eines weichleibenden Unterfütterungsmaterials für Dentalprothesen

60 Gew.-Teile der erfundungsgemäßen Verbindung aus b) werden mit 30 Gew.-Teilen 2,2,3,3-Tetrafluoropropylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentandiol-dimethacrylat gemischt. Der Mischung werden 1,5 Gew.-% Di-Benzoylperoxid zugesetzt.

- Zu dieser Lösung werden durch intensives Mischen unter Vakuum im Labor-Planetenmischer 35 Gew.-Teile hydrophobe Kieselsäure zugegeben. Es entsteht eine klar-transparente Paste, die sowohl im Präfals 5 als im Injektions-Verfahren als weiches Unterfütterungsmaterial für Dentalprothesen verwendet werden kann. Die Aushärtung erfolgt bei 70 bis 90 °C im Wasserbad innerhalb von 1 bis 3 h.

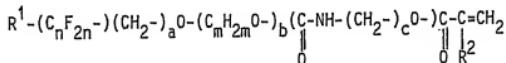
Tabelle

Beispiel	Wasseraufnahme mg/cm ²	Shore A Härte 37 °C
c)	0,80 ± 0,20	30 - 35
Handelsprodukt auf Silikonbasis	1,70 ± 0,80	30 - 35
Handelsprodukt auf Basis weichgemachter Methacrylate	6,90 ± 1,20	47 - 50

20

Ansprüche

1. Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



30

wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,
R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

35 c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

2. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül 40 - mindestens 50 Mol-% der Oxalkylen-Einheiten Oxypropylein- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

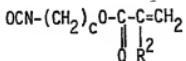
3. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 80 Mol-% der Oxalkylen-Einheiten Oxypropylein- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

- 45 4. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylein- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel

- R¹-(C_nF_{2n})-(CH₂)_aO-(C_mH_{2m}O)_bH

50 mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



55

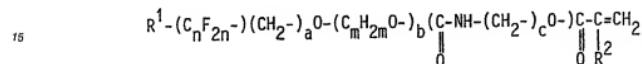
wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in „an sich bekannter Weise bei Temperaturen

eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.
7. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 6 als Unterfütterungsmaterial für Zahnteile.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von makromonomeren Fluoralkylgruppen aufweisenden (Meth-)acrylsäureestern der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

- 20 R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,
a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,
c einen Wert von 2, 3 oder 4,
b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,
n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und
25 m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat,
dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel
R¹-(C_nF_{2n})(CH₂)_aO-(C_mH_{2m}O-)_bH
mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



- 35 wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet,
40 bei denen mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylein- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet,
45 bei denen mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylein- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet,
bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylein- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.
5. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.
50 6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 5 als Unterfütterungsmaterial für Zahnteile.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89121422.3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) X5
A	<u>US - A - 4 508 916</u> (NEWELL et al.) * Ansprüche 1,2,5; Beispiele; Spalte 5, Zeilen 8-12 *	1,5	C 07 C 271/16 C 07 C 271/18 C 08 F 14/18 A 61 K 6/083
A	<u>US - A - 4 612 356</u> (FALK) * Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 25-40 *	1,5	
A	<u>US - A - 4 616 073</u> (ANTONUCCI) * Anspruch 1 *	1,6	
A	<u>US - A - 4 644 043</u> (OHMORI et al.) * Anspruch 1; Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) X5
			C 07 C 271/00 C 08 F 2/00 C 08 F 14/00 C 08 F 214/00 C 08 F 20/00 A 61 K 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	06-02-1990	PUSTERER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	